

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-063213

(43)Date of publication of application : 09.03.1989

(51)Int.Cl. H01B 12/06  
C30B 29/22  
H01L 39/12

(21)Application number : 62-220902

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 03.09.1987

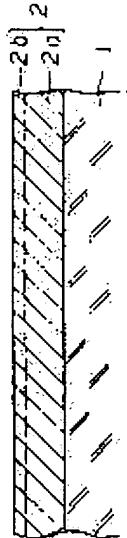
(72)Inventor : KONO TSUKASA  
SADAKATA NOBUYUKI  
AOKI SHINYA  
NAKAGAWA MIKIO

## (54) HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTIVE MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To have a sufficient film thickness and large current capacity and to improve manu facture effectiveness by composing the captioned material with a first superconductive layer belonging to a specific system and is formed by a molecular beam epitaxy method, and a second superconductive layer belonging to a specific system and is formed by a sputtering method on the first layer.

CONSTITUTION: A high temperature superconductive material 2 belonging to an oxide system and having two-layer structure is formed on the substrate 1 surface. A first superconductive layer 2a is formed by using a molecular beam epitaxy device in the first process, and a second superconductive layer 2b is formed by using a sputtering device in the second process. A conductor belonging to an A-B-C-D system is used as an oxide superconductor, for instance in the case of an oxide superconductor belonging to a Y-BaCu-O system, the following formula,  $Y:Ba:Cu:O=1:2:3:(7-\delta)$ , is applied and  $\delta$  is made to have the range of  $0 \leq \delta \leq 5$ . Even a thick layer can be formed for a short time because the first superconductive layer made to a substrate layer is formed by the molecular beam epitaxy method, and a surface current part when electric current is flowed can be sent to the second superconductive layer having high current density since the second superconductive layer, having high current density and formed by the sputtering method, is formed on the first superconductive layer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-63213

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>H 01 B 12/06  
C 30 B 29/22  
H 01 L 39/12

識別記号

ZAA  
ZAA  
ZAA

庁内整理番号

8623-5E  
Z-8518-4G  
C-8728-5F

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 高温超電導材

⑯ 特願 昭62-220902

⑰ 出願 昭62(1987)9月3日

⑮ 発明者 河野 宰	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑮ 発明者 定方 伸行	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑮ 発明者 青木 伸哉	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑮ 発明者 中川 三紀夫	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑯ 出願人 藤倉電線株式会社	東京都江東区木場1丁目5番1号	
⑯ 代理人 弁理士 志賀 正武	外2名	

## 明細書

## 1. 発明の名称

高温超電導材

## 2. 特許請求の範囲

A - B - C - D 系

(ただし、AはY, Sc, La, Yb, Er, Ho, Dy等の周期律表Ⅲa族元素のうち1種以上を示し、BはSr, Ba, Ca等の周期律表Ⅱa族元素のうち1種以上を示し、CはCu, Ag, Auなどの周期律表Ⅰb族元素のうちCuあるいはCuを含む2種以上を示し、DはO, S, Se等の周期律表Ⅵb族元素およびF, Cl, Br等の周期律表Ⅶb族元素のうちOを含む1種以上を示す。)の高温超電導材であって、

分子線エピタキシー法により形成されたA-B-C-D系の第1の超電導層と、この第1の超電導層上にスパッタリング法により形成されたA-B-C-D系の第2の超電導層とからなることを特徴とする高温超電導材。

## 3. 発明の詳細な説明

## 「産業上の利用分野」

この発明は、ヨセフソン素子や超電導記憶素子等の超電導デバイス、あるいは、超電導マグネット用コイルなどとして使用可能な高温超電導材に関するものである。

## 「従来の技術」

最近に至り、常電導状態から超電導状態に遷移する臨界温度( $T_c$ )が液体窒素温度以上の高い値を示す酸化物系の超電導体が種々発見されつつある。そして、このような酸化物系の超電導体は、液体ヘリウムで冷却する必要のあった従来の合金系あるいは金属間化合物系の超電導体に比較して格段に有利な冷却条件で使用できることから、実用上極めて有望な超電導材料として種々の研究と開発がなされている。

ところで、このような酸化物系の超電導体における臨界温度や臨界電流密度( $J_c$ )は、製造方法、製造条件などの種々のファクターにより極めて大きく変動することが知られている。そして現在のところでは、スパッタリング法、分子線エピタキ

シーエムビーエー(MBE)法等の薄膜形成手段により形成された超電導体が比較的良好な超電導特性を発揮することが知られている。

#### 「発明が解決しようとする問題点」

ところで、スパッタリング法を用いた製造方法によれば、比較的配向性の良好な結晶構造の超電導層を生成できるために、臨界電流密度の高い超電導体を製造できる利点を有するが、この方法は成膜速度が速いために、十分な膜厚の超電導層を得るためにには製造時間が長くなる問題がある。また、スパッタリング法によって成膜する場合、欠陥などを生じることなくミクロンオーダーまで膜厚を大きくすることは極めて困難なために、十分な電流容量の超電導層を得ることができない問題がある。

なお、前述の成膜速度の点において具体例を示すならば、スパッタリング法によって基板上に生成させた  $YBa_2Cu_3O_{6-x}$  の組成の酸化物超電導体の臨界温度は 92.5 K を示し、臨界電流密度(基板の板面に平行な方向の電流密度)は  $1 \times 10^9 A/cm^2$

B は Sr, Ba, Ca 等の周期律表 IIa 族元素のうち 1 種以上を示し、C は Cu, Ag, Au 等の周期律表 Ib 族元素のうち Cu あるいは Cu を含む 2 種以上を示し、D は O, S, Se 等の周期律表 VIb 族元素および F, Cl, Br 等の周期律表 VIIb 族元素のうち O を含む 1 種以上を示す。)の高温超電導材であって、分子線エピタキシー法により形成された A-B-C-D 系の第 1 の超電導層と、この第 1 の超電導層に被覆され、スパッタリング法により形成された A-B-C-D 系の第 2 の超電導層とからなるものである。

#### 「作用」

下地層となる第 1 の超電導層は分子線エピタキシー法で生成されるために厚いものであっても短時間で形成され、その上にスパッタリング法で生成された高電流密度の第 2 の超電導層が形成されるために、電流を流した場合の表面電流分を高電流密度の第 2 超電導層に流すことができるとともに全体の厚さも十分な厚さを確保でき、電流容量が向上する。

/cm<sup>2</sup> 程度であるが、この酸化物超電導体からなる厚さ 1 ミクロンの薄膜をスパッタリング法により生成するためには、約 10 時間もの処理時間を要した。

一方、分子線エピタキシー法は、前述のスパッタリング法よりも成膜速度を速くすることが可能であってミクロンオーダー厚の超電導層の製造が可能ではあるが、この方法により製造された超電導層は、スパッタリング法により製造された超電導層より若干低い超電導特性を示すために、膜厚を厚くした場合でも電流容量を十分に確保できない問題がある。

本発明は、前記問題に鑑みてなされたもので、スパッタリング法と分子線エピタキシー法のそれぞれの長所を生かし、十分な膜厚を有し、電流容量が大きいとともに、製造効率も高い高温超電導材を提供することを目的とする。

#### 「問題点を解決するための手段」

本発明は、前記問題点を解決するために、A-B-C-D 系(ただし A は Y, Sc, La, Yb, Er, Ho, Dy 等の周期律表 IIIa 族元素のうち 1 種以上を示し、

以下に本発明を更に詳細に説明する。

第 1 図は、この発明の酸化物系の高温超電導材の一例を示すもので、図中符号 1 は基体である。この基体 1 の表面には、2 層構造の酸化物系の高温超電導材 2 が形成されている。この高温超電導材 2 は、分子線エピタキシー法により形成された第 1 の超電導層 2a と、スパッタリング法により形成され第 1 の超電導層 2a より薄い第 2 の超電導層 2b とから構成されている。

次に、このような高温超電導材 2 の形成方法の一例について説明する。

高温超電導材 2 を形成するための基体 1 は、板材、線材、テープ材、筒状体、柱状体など、種々の形状のものが用いられる。そして、このような基体 1 の構成材料としては、酸化物系の高温超電導材の生成時に加える熱処理時の高熱に耐えうる材料が選択され、具体的には、銀、金、白金、アルミニウム、銅等の金属材料、あるいは、これらの合金材料、または、これら金属または合金の窒化物、炭化物、あるいは、ステンレス鋼などであ

り、更にはチタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、シリコン(Si)、シリカ( $\text{SiO}_2$ )、ニオブ酸リチウム( $\text{LiNbO}_3$ )、サファイア、ルビー等の結晶材料などが好適に用いられる。

次に、このような基体1の表面に2層構造の酸化物系の高温超電導材2を形成する。この例の高温超電導材2の形成工程は、2つの工程からなっている。

第1の工程では、分子線エピタキシー装置を用いて第1の超電導層2aを形成し、第2の工程では、スパッタリング装置を用いて第2の超電導層2bを形成する。

第1の工程で用いる分子線エピタキシー装置は、真空状態で蒸発源(分子線源)から飛散させた分子や原子を反応させて基板上にエピタキシャル成長させるもので、この分子線エピタキシー法により形成すると、スパッタリング法により成膜する場合に比較して成膜速度を向上させることができ、厚い超電導層2aを短時間で製造できる効果がある。なお、反応時の前記基体1の温度は、600

~5の範囲とされる。

第2の工程におけるスパッタリング法としては、絶縁物のスパッタリングに適した高周波スパッタリング法が好適であるが、これ以外にマグネットロンスパッタリング法などの種々のスパッタリング法も使用可能である。そして、スパッタリング時の前記基体1の温度は、600~1000°C程度が好ましく、スパッタリング雰囲気は、例えば、アルゴンガス、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気が好ましい。また、この工程では、予め酸化物超電導体の種類、組成などに応じてターゲットを用意する必要がある。このターゲットは、酸化物超電導体を構成する元素を含む材料、あるいは、この材料と前記酸化物超電導体との混合材料などを仮焼、焼結するなどして得ることができる。

そして、前述のような第2の工程により形成された第2の超電導層2bは、その膜厚が小さいものであるが、結晶の配向性が良好なことから特に高い臨界電流密度を示すものとなる。

以上のように形成された高温超電導材2は、必

~1000°C程度が好ましい。また、この工程では、予め酸化物超電導体の種類、組成などに応じて複数の蒸発源を用意する必要がある。この蒸発源は、酸化物超電導体を構成する元素を含む材料、あるいは、この材料と前記酸化物超電導体との混合材料などを仮焼、焼結するなどして得ができる。

なお、前記のような酸化物超電導体としては、A-B-C-D系(ただしAは、Y, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luなどの周期律表IIIa族元素のうち1種あるいは2種以上を示し、BはSr, Ba, Ca, Be, Mg, Raなどの周期律表IIa族元素のうち1種あるいは2種以上を示し、DはO, Se, Te, Poなどの周期律表VIB族元素およびF, Cl, Br, I, Atなどの周期律表VIB族元素のうち0あるいは0を含む2種以上を示す)のものが用いられる。なお、この酸化物超電導体の各構成元素の組成は、例えば、Y-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体の場合、Y:Ba:Cu:O = 1:2:3:(7-δ)とされ、δは0≤δ

要に応じて酸素ガスを含む雰囲気中で熱処理することが好ましい。この熱処理は、400~1000°C程度の温度において1~100時間程度加熱することで行う。このような熱処理により、高温超電導体2内の各構成元素が更に十分に反応しあうことから、高温超電導材2の超電導特性の向上を計ることができる。

以上のように製造された高温超電導材2は、膜厚の大きな第1の超電導層2aの上に、上地層として高臨界電流密度の第1の超電導層2aを形成しているので、全体として高い電流容量を確保することができる。即ち、高温超電導材2に電流を流した場合、その電流の大半の表面電流分が高臨界電流密度を示す第2の超電導層2b内を流れ、残りの電流分が第1の超電導層2a内を流れることから高温超電導材2の全体でより多くの電流を流すことができる。

なお、熱処理時の雰囲気には、酸素ガス以外に、S, Seなどの周期律表VIB族元素のガスまたはF, Cl, Brなどの周期律表VIB族元素のガスを含める

こともできる。これらの元素ガスは、得られた高温超電導体の構成元素の一部として結晶内部に侵入し、超電導特性の向上に寄与するものとなる。また、高温超電導材2が形成された基体1として、銀あるいは銀合金からなるものを用いれば、熱処理雰囲気中の酸素が基体1の内部を透過することから、第1の超電導層2aに十分な酸素を供給することができ、このようにしても超電導特性を向上させることが可能となる。

#### 「実施例」

厚さ0.5mm、幅2mmの銀からなるテープをMBE装置に接着し、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と(Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>とCu(O<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>)の蒸発源を用いY<sub>2</sub>(Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(O<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>)<sub>2-x</sub>の組成であって、厚さ1.5μmの第1の超電導層をテープ上に形成した。次にこのテープを高周波スパッタリング装置に接着し、Y<sub>2</sub>(Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>とCu<sub>2</sub>(O<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>)<sub>2-x</sub>の組成になるように作成されたターゲットを用いて厚さ0.2μmの第2の超電導層を前記第1の超電導層上に形成して厚さ1.7μmの

電導層とスパッタリング法により製造された高電流密度の第2の超電導層からなるために、電流を流した場合に電流の大半の表面電流分が高臨界電流密度の第2の超電導層を流れ、残りの電流分が第1の超電導層内を流れることから、高温超電導材の全体で多くの電流を流すことができるようになり、電流容量を大きくできる効果がある。また、分子線エピタキシー法によればスパッタリング法よりも短時間で厚い超電導層を形成できるので、本発明の超電導材は全体をスパッタリング法で製造する場合に比較して製造時間が短縮化される効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示す断面図である。

- 1 …… 基体、 2 …… 高温超電導材、
- 2a …… 第1の超電導層、
- 2b …… 第2の超電導層。

出願人 藤倉電線株式会社

高温超電導材を得た。

この後に、酸素雰囲気中において900℃で1時間加熱する熱処理を行って高温超電導材の最終製品を得た。この高温超電導材は、

臨界温度(Tc) 93.2K

臨界電流密度(Jc) 3.5 × 10<sup>5</sup>A/cm<sup>2</sup>  
(77Kにおいて)

を示した。

なお、厚さ1.7μmの超電導層を分子線エピタキシー法で製造した場合、この超電導薄膜は

臨界温度 93.1K

臨界電流密度 1.5 × 10<sup>5</sup>A/cm<sup>2</sup>  
(77Kにおいて)

を示した。従って分子線エピタキシー法のみにより製造された超電導層は本発明の高温超電導材に比較して臨界電流密度が1/2以下に低下してしまうことが判明した。

#### 「発明の効果」

以上説明したように本発明の高温超電導材は、分子線エピタキシー法により形成された第1の超

## 第1図

